

**TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE**

**Publication number:** JP6075422  
**Publication date:** 1994-03-18  
**Inventor:** TANIGAWA HIROHIDE; JINBO MASASHI; KONUMA TSUTOMU; KAWAKAMI HIROAKI; FUJIWARA MASAJI  
**Applicant:** CANON KK  
**Classification:**  
**- international:** G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; (IPC1-7): G03G9/087; G03G9/08  
**- European:**  
**Application number:** JP19920247177 19920825  
**Priority number(s):** JP19920247177 19920825

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP6075422**

**PURPOSE:**To provide a toner for developing an electrostatic charge image having very satisfactory dispersibility of wax, satisfactory fixability, anti-offsetting property, blocking resistance and developing property. **CONSTITUTION:**This toner for developing an electrostatic charge image contains at least a bonding resin obtd. by mixing a resin (A) having 2,000-20,000 number average mol.wt. (Mn), 4,000-50,000wt. average mol.wt. (Mw) and <3.5 ratio of Mw to Mn with a resin (B) having  $\geq 300,000$  Mw in (50:50)-(90:10) weight ratio of A:B, further mixing the resulting resin mixture with wax having 75-125 deg.C m.p. and  $\leq 200$ cPs melt viscosity at 140 deg.C in a solvent and removing this solvent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

【物件名】

刊行物 2

刊行物 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-75422

(43) 公開日 平成6年(1994)3月18日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

9/08

G 0 3 G 9/ 08

3 2 1

3 2 5

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数4(全 16 頁)

(21) 出願番号

特願平4-247177

(22) 出願日

平成4年(1992)8月25日

(71) 出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 神保 正志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 小沼 努

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【添付書類】

(57) 【要約】

【目的】 ワックスの分散性が極めてよく、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、現像性の良好な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 数平均分子量 (Mn) 2,000~20,000、重量平均分子量 (Mw) 4,000~50,000、Mw/Mnが3.5未満である樹脂 (A) と、重量平均分子量 (Mw) が300,000以上である樹脂 (B) を重量比 (A:B) が50:50~90:10の割合で、更に融点が75~125℃、140℃における溶解粘度が200cP以下であるワックスとを溶液混合し、脱溶剤してなる結着樹脂を少なくとも含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。



(2)

特開平06-075422

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量(Mn) 2,000~20,000、重量平均分子量(Mw) 4,000~50,000、Mw/Mnが3.5未満である樹脂(A)と、重量平均分子量(Mw)が300,000以上である樹脂(B)を重量比(A:B)が50:50~90:10の割合で、更に融点が75~125℃、140℃における熔融粘度が200cP以下であるワックスとを溶液混合し、脱溶剤してなる結着樹脂を少なくとも含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該ワックスの25℃における密度が0.93g/cm<sup>3</sup>以上、針入度が5.0以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ワックスの結晶化度が80%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該ワックスの数平均分子量(Mn)が300~1,000、重量平均分子量(Mw)が500~3,500であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法における静電荷像、磁気潜像を現像するためのトナーに関する。特に熱ローラー定着等の加熱定着方式に供される静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法としては米国特許第2297691号明細書、特公昭42-23910号公報および特公昭43-24748号公報等に記載されているように多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得るものであり、さらに感光体上に転写されず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような複写装置は、より小型化、より軽量化そしてより高速化、より高信頼性が厳しく追究されてきており、その結果トナーに要求される性能もより高度になってきている。例えばトナー像を紙等のシート上に定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる加熱圧着方式である。熱ローラーによる加熱圧着方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シ

ート上に定着する際の熱効率が極めて良好であり迅速に定着を行うことが出来、高速電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら熱ローラー表面とトナー像とが加圧下の熔融状態で接触するためトナー像の一部が熱ローラー表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。このため熱ローラーの表面にトナーが付着しないようにすることが熱ローラー定着方式の必須条件の一つとされている。

10 【0004】 従来、熱ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料であるシリコンゴムやフッ素系樹脂等で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の劣化を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜をローラー表面に塗布することが行われている。しかしこの方法はオフセット現象を防止する点では有効であるが、オフセット防止用液体の供給装置が必要のため定着装置が複雑になる等の問題がある。これは複写機の小型化、軽量化とは逆方向であり、しかもシリコンオイル等が熱により蒸発し複写機内を汚染する

場合がある。  
【0005】 そこでトナー自身に耐オフセット性を付与する目的で、トナー中に低分子量ポリオレフィン等のワックス類を離型剤として添加する方法、例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭60-217366号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252362号公報等が開示されている。これらの方法はトナーの離型性を向上させる効果を有するが以下の問題がある。一般的にトナー中にワックス類を含有させる方法として熔融混練によって結着樹脂中に分散させる方法がとられるが、そもそも樹脂とは相溶しないワックスがトナー中で分散不良を引き起こしやすい。つまりワックスの偏在・分離が生じ、トナーの均一な帯電を阻害し、カブリ・画像濃度薄等の画像欠陥を引き起こす場合がある。さらに、感光部材、現像スリーブ、キャリア等の潜像形成部材、現像剤担持部材、帯電付与部材の表面を汚染する原因ともなる。

【0006】 耐オフセット性能の改良と定着性能の向上を両立させるためトナーの結着樹脂として2ピーク分子量分布を有するものを用いる方法、例えば、特開昭56-16144号公報、特開昭63-127254号公報、特開平2-235069号公報、特開平3-26831号公報等が開示されている。この場合も耐オフセット性能に関しては離型ワックスと共に用いることが一般的であり、従って離型ワックスをトナー中に含有せしめることによるワックスのトナー中での分散不良に関わる問題は同様にある。そこでワックスの分散性を良くするために熔融混練時の練りを強化した場合、結着樹脂の分子鎖の切断によりトナーの分子量が低下し、耐オフセッ

(3)

特開平06-075422

ト性能が悪化する問題が生じる。特に2ピーク分子量分布の結着樹脂を使用した場合、高分子ピークの分子量が低下により高温時の耐オフセット性の悪化が顕著となる。

【0007】またワックス側の問題として、その性能と、結着樹脂への分散性は矛盾することが多い。例えば、定着性能、耐オフセット性能を向上させるため低融点、低溶解粘度のワックスを用いると、同温度での結着樹脂との溶解粘度差が大きくなり、ワックスの結着樹脂中への分散性は悪化するようになる。一方、耐ブロッキング性、現像性を向上させるために、密度、結晶化度を高くしたり、針入度を小さくすると、低融点ワックスの場合（定着性能の向上には有効）結着樹脂への相溶性がますます小さくなる上再凝集し易くなり、結着樹脂への分散性は悪化するようになる。

【0008】このようなワックスの結着樹脂への分散の問題を解決するため、予め結着樹脂中にワックスを添加分散させておく方法、例えば、特開昭56-87051号公報、特開昭62-195683号公報、特開平2-2578号公報、特開平2-12160号公報、特開平3-185458号公報等が開示されている。さらには、結着樹脂の重合時にワックスを添加する方法が提案されている。前者の方法は、溶解混練時にワックスをトナー中に練り込む方法に比べワックスの分散性は向上するが、比較的高融点で高粘度のポリオレフィンワックスを使用しているため、結着樹脂の分子鎖の切断を十分に抑えることができない。また、定着性能に関しても不十分である。一方、後者の方法は重合時の系内にワックスが存在するため重合阻害を受け易く結着樹脂の分子量コントロールが容易でなかったり、残留モノマーが多くなる等の弊害がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0010】即ち、トナー中のワックスの分散性が良好で、ワックス成分の偏在・遊離等によるカブリ・画像濃度薄等の画像汚れがなく、又トナー担持体等の汚染のないため繰り返し使用でも安定した画像を得られる優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0011】更に、離型ワックスが均質に分散するため後工程で生ずる粉碎、分級の際、粗粉を再利用しても品質上問題がなく、効率よく連続生産できる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0012】更に、離型効果及び可塑効果を有する低融点のワックスがトナー中に均質に分散するので、特に低温側での耐オフセット性、低温定着性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0013】更に、耐ブロッキング性、保存性、現像性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、数平均分子量(Mn)2,000~20,000、重量平均分子量(Mw)4,000~50,000、Mw/Mnが3.5未満である樹脂(A)と、重量平均分子量(Mw)が300,000以上である樹脂(B)を重量比(A:B)が50:50~90:10の割合で、更に融点が75~125℃、140℃における溶解粘度が200cP以下であるワックスとを溶液混合し、脱溶剤してなる結着樹脂を少なくとも含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0015】更に、該ワックスの25℃における密度が0.93g/cm<sup>3</sup>以上、針入度が5.0以下であること、該ワックスの結晶化度が80%以上であること、該ワックスの数平均分子量が300~1,000、重量平均分子量が500~3,500であることが好ましい。特に、該ワックスの融点が80~120℃であること、該ワックスの140℃における溶解粘度が50cP以下であること、該ワックスの密度が0.94g/cm<sup>3</sup>以上、結晶化度が85%以上、針入度が2.0以下であること、該ワックスの数平均分子量が600~1,000、重量平均分子量が1,000~2,000、Mw/Mnが2.0以下であることが好ましい。

【0016】本発明に係る結着樹脂の溶液混合方法は、予め樹脂(B)のみを溶剤に溶解する方法を用いなければ、他のあらゆる方法によって樹脂(A)、樹脂(B)及びワックスを溶液混合することが可能である。高分子量である樹脂(B)を溶解させる際に、低分子量成分あるいはワックスが混合系内に存在しないと、結着樹脂の分子鎖が切れ分子量が低下したりする。

【0017】特に、ワックスが混合系内に存在すると、混合溶液の粘度の増加を抑えることができるので高分子量成分の分子鎖の切れを防ぎ、分子量の低下を抑制することができ、樹脂(A)と樹脂(B)との相溶性を向上させたり、ワックスの分散性を向上させることもできる。

【0018】従って以下の方法が好ましい。

【0019】溶液混合の具体的な方法としては、次の①~④の方法がある。

【0020】ここで樹脂(A)は、溶液重合溶液、溶剤に溶解させた溶液、固形樹脂のいずれでも良い。

①ワックスのみを溶剤に溶解させた溶液に、樹脂(A)と樹脂(B)〔順不同あるいは同時〕を添加し溶解させる方法（樹脂(B)とワックスの混合液を樹脂(A)側に加えてもよい）。

②樹脂(A)のみを溶剤に溶解した溶液〔あるいは樹脂(A)の溶液重合溶液〕にワックスを溶解させ、その後樹脂(B)を溶解させる方法。

③上記②でワックスと樹脂(B)を同時に溶解させる方法。

(4)

特開平06-075422

④溶剤に、樹脂(A)と樹脂(B)とワックスを同時に溶解させる方法。

【0021】これらの方法によると、混合系内にワックスが存在するため樹脂の溶解による溶液の粘度上昇が抑えられ、攪拌時の剪断力が結着樹脂の分子鎖を切断する作用には働かず樹脂(A)と樹脂(B)をより均一に相溶させる作用として働く。更に、脱溶剤時に溶剤等が抜けやすく残留モノマー、残留溶剤の少ない結着樹脂が得られる。

【0022】このように低分子量の樹脂(A)と高分子量の樹脂(B)とを溶液中で混合するにあたり、系内にワックスを存在させることによりワックスの結着樹脂中への均一な分散が達成されるのみならず、低分子量の樹脂(A)と高分子量の樹脂(B)とが均一に相溶混合された結着樹脂を製造することができる。従って、該結着樹脂を用いることにより溶融混練時に結着樹脂中に他材料を均一に分散させることができる。つまり結着樹脂中で低分子樹脂成分と高分子樹脂成分がうまく相溶していないと後工程の溶融混練工程で局部的な溶融粘度の差を生じ、他材料の分散不良や偏析を引き起こす。

【0023】本発明における樹脂(A)は、数平均分子量 $M_n$ が2000~20000、重量平均分子量 $M_w$ が4000~50000、重量平均分子量と数平均分子量の比 $M_w/M_n$ が3.5未満であり、該分子量範囲より小さいと感光部材やトナー担持部材への融着、固着が発生し、大きいと定着性が悪化する。また該分子量範囲であっても $M_w/M_n$ が3.5以上になると分子量下限付近では融着、固着が発生しやすくなり、分子量上限付近では定着性が悪化する。好ましくは、重量平均分子量 $M_w$ が5000~40000、重量平均分子量と数平均分子量の比 $M_w/M_n$ が3.0未満が良い。

【0024】本発明における樹脂(B)は、重量平均分子量 $M_w$ が300,000以上であり、該分子量より小さいとトナーの高温での耐オフセット性が悪化する。また、 $M_w$ の上限としては2,000,000以下、好ましくは1,500,000以下であることが樹脂(A)との均一な混合性、相溶性を達成するために好ましく、より好ましくは重量平均分子量 $M_w$ が上記範囲にありかつ重量平均分子量と数平均分子量との比 $M_w/M_n$ が1.0未満、さらに好ましくは $M_w/M_n$ が5未満が良い。

【0025】樹脂(A)と樹脂(B)の混合重量比は(A:B)が50:50~90:10であり、樹脂(B)がこの範囲より多いとトナーの定着性が悪化する。また溶液混合時に粘度が上昇し樹脂同士の相溶性、ワックスの分散性が悪くなったり、結着樹脂の分子鎖が切断されたりする。一方樹脂(B)が上記範囲より少ないとトナーの高温の耐オフセット性が悪化する。好ましくは、混合重量比(A:B)は55:45~85:15が良い。更に好ましくは60:40~80:20である。

【0026】また、ワックスの添加量は、全樹脂100重量部に対して0.5~10重量部が好ましい。なお、2種以上のワックス類を併用しても良い。本発明の樹脂が樹脂成分のうち50重量%以上であれば他の樹脂と混合して用いてもよい。

【0027】本発明に用いられる樹脂(A)および樹脂(B)としては、形成する単量体として、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロルスチレン、ビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、の如きメタクリル酸エステル；アクリロニトリル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルの如きビニルエーテル類；マレイン酸、マレイン酸エステルの如き不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル；エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類、ジオレフィン類が例示される。これら単量体の単重合体、および2種類以上の単量体よりなる共重合体、およびポリエステル、非線状ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリアマイド、テルベン樹脂、フェノール樹脂、が単独あるいは混合して使用できる。

【0028】前述の単量体を重合するにあたっては開始剤の存在下、及び架橋剤の存在下あるいは不存在下で重合し得る。

【0029】これらの中でも、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、が特に好ましい。

【0030】なお、本発明における樹脂(A)および樹脂(B)はそれぞれ上記分子量範囲内であれば特に限定されるものではない。

【0031】開始剤としては、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、クミンパーバレート、t-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルキミルパーオキサイド、ジキミルパーオキサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,4-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、

(5)

特開平06-075422

2, 2-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス(1-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ペンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-1-ブチルジパーオキシソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-1-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-1-ブチルパーオキシ $\alpha$ -メチルサクシネート、ジ-1-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-1-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-1-ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジエチレングリコールビス(1-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-1-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(1-ブチルパーオキシ)トリアジン、ビニルトリス(1-ブチルパーオキシ)シラン等が挙げられ、これらを単独あるいは併用して使用できる。

【0032】架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよく、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。本発明におけるワックスは、融点が75～125℃であることを特徴とし、更には80～120℃であることが好ましい。140℃における熔融粘度が200 cP以下であることを特徴とし、更には50 cP以下であることが好ましく、特に20 cP以下である。融点が75℃より低い場合には、トナーの粘性が低くなり過ぎるために、定着性は良くなるが、高温側での耐オフセット性、耐ブロッキング性および現像性が悪化し、融点、および熔融粘度それぞれが上記より高いあるいは大きい場合には、残留溶剤の量が多くなったり、また、トナーの粘性が高くなり過ぎて、定着性および低温側での耐オフセット性が悪化する等好ましくない。融点の低いワックスや熔融粘度の小さいワックスは熔融混練時に結着樹脂との粘度差が大きく、分散しにくかったり、相分離しやすくなったりし、ワックスの分散性が不十分になりやすい。

【0033】本発明におけるワックスは、密度が0.93 g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは0.94 g/cm<sup>3</sup>以上、更に好ましくは0.95 g/cm<sup>3</sup>以上、結晶化度が80%以上更に好ましくは85%以上である中高密度タイプのワックスであることが好ましく、密度が0.93 g/cm<sup>3</sup>より小さい場合または結晶化度が80%より低い場合には、耐ブロッキング性および現像性等が悪

化し好ましくない。

【0034】一般に中高密度タイプ、高結晶化度のワックスは硬く、これを用いた場合トナーの耐ブロッキング性、現像性は良い。しかし、バインダー樹脂との相溶性があまり良くなく混練条件によってはワックスの分散性が不十分になりトナー中で大きな結晶になり、そのためワックスの遊離が生じやすくなる。

【0035】更に、ワックスの25℃での針入度は5.0以下であり、好ましくは4.0以下であり、特に好ましくは2.0以下である。5.0より大きくなると耐ブロッキング性、凝集性および流動性等が悪化し好ましくない。

【0036】本発明におけるワックスは、数平均分子量(Mn)が300～1,000(好ましくは400～1,000)、重量平均分子量(Mw)が500～3,500(好ましくは600～3,000)、Mw/Mnが5.0以下であり、特に好ましくはMnが600～1,000、Mwが1,000～2,000、Mw/Mnが2.0以下である。Mw/Mnが5.0より大きくなると、即ち分子量分布幅が広がるとシャープメルト性に欠ける傾向にあり、耐ブロッキング性、現像性と低温定着性、耐オフセット性の両立が難しくなってくる。分子量が上記範囲より小さいと耐ブロッキング性、現像性が劣る傾向があり、大きいと定着性、耐オフセット性に劣る傾向がある。

【0037】しかし本発明は、従来のような混練機による熔融混練時のみにおいて樹脂にワックスを添加混合し混練するのに比べてワックスの分散性が非常に良く、本発明のような低熔融粘度、低融点ワックス、高密度、高結晶化度のワックスでも十分に分散でき低温定着性および耐オフセット性、現像性、耐ブロッキング性が良好となる。

【0038】本発明に用いられるワックスは、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、モンタンワックス、高級アルコール系ワックス、アミドワックス、高級脂肪酸ワックス、高級エステルワックス、フィッシュアトロブシュワックス、ポリオレフィンワックスなどがあり、グラフト変性、ブロック共重合変性、酸化変性などが施されたものでも良い。

【0039】中でもフィッシュアトロブシュワックス、ポリオレフィンワックスが好ましい。

【0040】ポリオレフィンワックスとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセンのような直鎖 $\alpha$ -オレフィン、分枝 $\alpha$ -オレフィンの単重合体、共重合体が挙げられる。モノマーとしては、直鎖あるいは、分枝部分が末端にくるもので、1-アルケン構造を持つものが良い。高圧下のラジカル重合、低圧下でのチーグラー触媒を用いた重合、高分子量重合体の熱分解などによって得られる。

(6)

特開平06-075422

【0041】中でも、チーグラー触媒を用いた重合によるものが好ましい。

【0042】特に好ましいのは、フィッシャートロブシュワックスで、サゾールワックス (Sasol Chem. Ltd) が利用できる。

【0043】サゾールワックスは、硬く、結晶性のワックスで、かつ融点の割りには低粘度であることを特長とし、サゾールワックスH1、H2、H8、C1、C2、C3、C4、C2N3、微粒子タイプのH1-N6、SPRAY30、SPRAY40、酸化タイプであるサゾールワックスA1、A2、A3、A6、A7、A14等が存在するが、この内でもサゾールワックスC1、C2、C3、C4、C2N3等のCシリーズのものが本発明において最も適しており好ましい。

【0044】本発明に用いられる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、クメン、ベンゼン、ジクロロベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、メチルエチルケトン (MEK)、テトラヒドロフラン

(THF)、酢酸セロソルブ、アルコール類、エーテル類等があり、単独あるいは併用しても良い。

【0045】本発明において、樹脂およびワックスの分子量分布はGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) によってそれぞれ次の条件で測定される。

＜樹脂のGPC測定条件＞

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : KF801~7 (昭和電工社製) の7連

温度 : 40℃

溶媒 : THF (テトラヒドロフラン)

流速 : 1.0ml/min.

試料 : 濃度0.05~0.6%の試料を0.1ml注入 (但し、樹脂(B)の測定は濃度0.15%以下とする)

$$I_c = I_c / (I_c + I_a) \times 100 \quad \dots (1)$$

$I_c$  : 試料の結晶質部分の散乱強度のピーク面積

$I_a$  : 試料の非晶質部分の散乱強度のピーク面積

ワックスの針入度は、JIS K2207に準じて測定される。

【0051】具体的には、直径約9°の円錐形先端をもつ針を一定荷重で貫入させたときの深さを0.1mmの単位で表わした数値である。なお、試験条件は試料温度25℃、荷重100g、貫入時間5秒である。

【0052】本発明において荷電制御剤としては、従来公知の正あるいは負の荷電制御剤が用いられる。今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤としては以下のものがあげられる。

【0053】(1) トナーを正荷電性に制御するものとして下記の物質がある。

【0054】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウ

＜ワックスのGPC測定条件＞

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社製)

カラム : GMH-HT (東ソー社製) の2連

温度 : 135℃

溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min.

試料 : 濃度0.15%の試料を0.4ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。更に、ワックスの分子量は、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式で換算することによって算出される。

【0046】ワックスの融点は、DSC-7 (パーキンエルマー社) を用いて昇温速度10℃/min. でASTM D3418の温度測定パターンに準じて測定され、その最高融解温度のピークトップの値とする。

【0047】ワックスの溶融粘度は、ブルックフィールド型粘度計を用いて、温度140℃、ざり速度1.32rpm、試料10mlの条件で測定される。

【0048】ワックスの密度は、JIS K7112またはJIS K6760に準じて測定され、測定温度は23±1℃とし、浮沈法等により測定される。

【0049】結晶化度は、X線回折法によるもので、結晶による回折パターンはシャープなピークになり、非晶による散乱は非常にブロードなハローになる。結晶質と非晶質が混在している場合には、試料全体に対する結晶質の割合を結晶化度という。X線の全散乱強度 (コンプトン散乱を除いた干渉性散乱の強度) は、結晶質と非晶質の量比にかかわらず常に一定になる。従って、次式によって結晶化度 $x$  (%) が求められる。

【0050】

ムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など) 高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタンレーキ顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

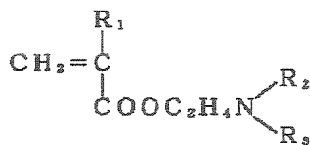
【0055】また、一般式

(7)

特開平06-075422

【0056】

【化1】

【R<sub>1</sub> : H, CH<sub>3</sub>】【R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: 置換または未置換のアルキル基 (好ましくは、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>)】

で表わされるモノマーの単重合体：前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

【0057】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0058】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0059】本発明のトナーは、必要に応じて添加剤を混合した場合にもよい結果が得られる。添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性コロイダルシリカが好ましい。ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤なども使用可能である。また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0060】さらに本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合にはキャリアー粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリアー粉との混合比はトナー濃度として0.1~50重量%、好ましくは0.5~15重量%、さらに好ましくは3~5重量%が望ましい。

【0061】本発明においてキャリアーとしては公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面をフッ素系樹脂またはアクリル系樹脂またはシリコン系樹脂等で表面処理したものなどがあげられる。

【0062】さらに本発明のトナーは更に磁性材料を含

有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねている。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄又は二価金属と酸化鉄との化合物；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物等が挙げられる。

【0063】これらの強磁性体は平均粒子が0.1~2μm、好ましくは0.1~0.5μm程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部が良い。

【0064】さらに本発明のトナーには必要に応じて着色剤を添加しても良い。

【0065】本発明において着色剤としては、任意の適当な顔料または染料が使用される。トナー着色剤は周知であって、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要充分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部の添加量が良い。また同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサントン系染料、メチン系染料等があり樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは0.3~10重量部の添加量が良い。

【0066】本発明に係るトナーを得るには、前記バインダー樹脂および荷電制御剤、必要に応じて磁性材料、着色剤としての顔料または染料および添加剤等をボールミルその他の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の混練機を用いて溶融混練し、冷却固化後ハンマーミル等により粗粉砕し、次いでジェットミル等により微粉砕したものを分級すればよい。

【0067】なお、予めバインダー樹脂中にワックスが

50



(8)

特開平06-075422

分散されているので、熔融混練時の溶融が早く、溶融物の粘度が小さくなり易いので、バインダー樹脂中の残留モノマー、残留溶剤が抜けやすく、更に熔融混練時にエクストルーダー等のベント口を吸引することで残留モノマー、残留溶剤の少ないトナーを得ることができる。

【0068】上記製造方法によって得られたトナーの残留モノマー、残留溶剤の量は、それぞれ100ppm以下、1000ppm以下にすることが望ましく、更に、定着時等に発生する残留モノマー、残留溶剤等による異臭をほとんど感じなくするためには、それぞれ90ppm以下、900ppm以下にすることが好ましい。

【0069】本発明におけるバインダー樹脂を用いることで、混練機による熔融混練条件は、ワックスの分散性が良いので、トナー中に含まれる荷電制御剤、磁性材料および着色剤等の分散性に問題が生じない限り弱い練り条件とすることが可能となり、更に予めワックスが分散されているため溶融粘度の低下が早く、従ってバインダー樹脂の高分子鎖の切断を抑えることができ、低温定着性が良好で、かつ耐オフセット性、特に高温側での耐オフセット性に優れたトナーが得られる。

【0070】また、熔融混練時における溶融物の粘度の低下が早いので、熔融混練時にワックス成分を更に添加した場合にも、よく分散させることができ、ワックスを追加したり、他のワックス成分を添加したりすることも可能である。

【0071】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷電像用トナーを得ることができる。

【0072】本発明のトナーは、接触加熱定着手段により、普通紙またはオーバヘッドプロジェクター(OHP)用透明シートのごとき転写材へ加熱定着される。

【0073】接触加熱定着手段としては、加熱加圧ローラー定着装置、または、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、かつフィルムを介して該転写材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナーを加熱定着する定着手段が挙げられる。

【0074】該定着手段の一例を図1に示す。

【0075】1は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長手長240mmのアルミナ基板10に抵抗材料9を巾1.0mmに塗工したもので長手方向両端より通電される。通電はDC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子11によりコントロールされた所望の温度、エネルギー放出量に応じたパルスそのパルス巾を変化させて与える。略パルス巾は0.5msec～5msecとなる。この様にエネルギー及び温度を制御された加熱体1に当接して、図中矢印方向に定着フィルム2は移動する。

【0076】この定着フィルムの一例として厚み20μmの耐熱フィルム(例えばポリイミド、ポリエーテルイ

ミド、PESまたはPFAに少なくとも画像当接面側にPTFE、PFAのごときフッ素樹脂)に導線材を添加した離型層を10μmコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚は100μm未満より好ましくは40μm未満が良い。フィルム移動は駆動ローラー3と従動ローラー4による駆動とテンションにより矢印方向にシフト移動する。

【0077】5は、シリコンゴムのごとき離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧4～20Kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。転写材6上の未定着トナー7は、入口ガイド8により定着部に導かれ上述の加熱により定着像を得るものである。

【0078】以上は、エンドレスベルトで説明したが、シート送り出し軸、及び巻き取り軸を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであっても良い。

【0079】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、以下の実施例および比較例等中にある部は特に指定がない場合は重量部である。また本発明のワックスの物性を表1に記す。

<樹脂の合成>

合成例1

反応容器にキシレン200部を入れ還流温度140℃まで昇温させた。これにスチレン86部、アクリル酸ブチル14部およびジ-tert-ブチルパーオキサイド2部の混合溶液を4時間かけて滴下し重合させた。この内約半量を重合終了後キシレンを減圧除去した。得られた樹脂の数平均分子量(Mn)は6,800、重量平均分子量(Mw)は15,900、Mw/Mnは2.3であった。この樹脂を樹脂(A-1)とする。

【0080】合成例2

スチレン80部、メタクリル酸ブチル19部、マレイン酸モノブチル1部およびベンゾイルパーオキサイド3部を添加して、合成例1と同様に重合を行ない、樹脂(A-2)及び重合溶液を得た。この固形分樹脂のMnは5,600、Mwは13,800、Mw/Mnは2.5であった。

【0081】合成例3

スチレン82部、アクリル酸ブチル18部およびベンゾイルパーオキサイド1部を添加して、合成例1と同様に重合を行ない、樹脂(A-3)及び重合溶液を得た。この樹脂のMnは6,700、Mwは21,000、Mw/Mnは3.1であった。

【0082】合成例4

スチレン92部、アクリル酸ブチル8部およびベンゾイルパーオキサイド8部を添加して、合成例1と同様に重合を行ない、樹脂(A-4)及び重合溶液を得た。この樹脂のMnは2,200、Mwは4,700、Mw/M

(9)

特開平06-075422

nは2.1であった。

【0083】合成例5

反応容器にテレフタル酸ジメチル40部、イソフタル酸ジメチル60部およびエチレングリコール100部を入れ、窒素雰囲気下において加熱溶解して、ジブチルスズオキシド0.08部を添加してエステル化反応させた。得られた樹脂のMnは6,900、Mwは21,500、Mw/Mnは3.0であった。この樹脂を樹脂(A-5)とする。

【0084】合成例6

ポリビニルアルコールの0.1%水溶液200部を反応容器に入れ、スチレン80部、アクリル酸ブチル20部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.2部およびジビニルベンゼン0.06部を添加し懸濁分散液とした。窒素雰囲気下において上記懸濁分散液を加熱し80℃に保ったまま24時間保持し、重合させ、室温まで冷却後重合体を濾別し充分水洗した

後、脱水乾燥した。得られた樹脂のMnは250,000、Mwは910,000、Mw/Mnは3.6であった。この樹脂を樹脂(B-1)とする。

【0085】合成例7

スチレン78部、アクリル酸ブチル22部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部を添加して、合成例6と同様に重合を行ない、樹脂(B-2)を得た。この樹脂のMnは150,000、Mwは680,000、Mw/Mnは4.5であった。

10 【0086】合成例8

スチレン80部、アクリル酸ブチル20部、ベンゾイルパーオキシド1部を添加して、合成例6と同様に重合を行ない、樹脂(B-3)を得た。この樹脂のMnは84,000、Mwは250,000、Mw/Mnは3.0であった。

【0087】

【表1】

ワックスの物性

ワックス	融点 ℃	熔融粘度 cP	密度 g/cm <sup>3</sup>	針入度 10 <sup>-1</sup> mm	結晶化度 %	Mn	Mw	Mw/Mn	ワックス No
フィッシュアトロボシュ	106	8	0.94	1.0	90	550	910	1.65	1
フィッシュアトロボシュ	81	9	0.94	2.0	89	490	720	1.47	2
フィッシュアトロボシュ	113	15	0.96	0.5	88	790	1300	1.65	3
フィッシュアトロボシュ	85	7	0.94	4.0	90	450	670	1.49	4
フィッシュアトロボシュ	110	14	0.96	0.5	88	800	1250	1.56	5
フィッシュアトロボシュ	108	12	0.95	0.5	89	620	1060	1.71	6
ポリオレフィン	108	17	0.96	1.0	90	820	1480	1.80	7
ポリオレフィン	116	15	0.95	2.0	91	510	1180	2.31	8
ポリオレフィン	122	94	0.97	1.0	87	750	9100	4.13	9
ポリオレフィン	110	20	0.92	25.0	80	550	1420	2.58	10
ポリオレフィン	114	88	0.94	4.0	75	720	3320	4.61	11
ポリオレフィン	111	240	0.93	7.0	65	1080	4970	4.60	12
ポリオレフィン	128	470	0.97	1.0	86	1280	5200	4.06	13
ポリオレフィン	139	680	0.89	1.5	70	1370	8700	6.35	14

＜バインダー樹脂の製造＞バインダー樹脂の製造例を表2に示す。

【0088】樹脂(A)の重合溶液に、表1に示すワックスと樹脂(B)を表2に示した配合比で添加し十分に

攪拌混合した後、キシレンを除去してバインダー樹脂を得た。

【0089】

【表2】

(10)

特開平06-075422

バインダー樹脂の製造例

	バインダー樹脂	樹脂 (A)	樹脂 (B)	ワックス
製造例1	1	(A-1) 80部	(B-1) 20部	ワックス1 4部
製造例2	2	(A-2) 70部	(B-1) 30部	ワックス2 4部
製造例3	3	(A-1) 75部	(B-2) 25部	ワックス3 4部
製造例4	4	(A-3) 80部	(B-1) 20部	ワックス3 4部
製造例5	5	(A-4) 80部	(B-1) 40部	ワックス3 4部
製造例6	6	(A-5) 65部	(B-1) 35部	ワックス3 4部
製造例7	7	(A-1) 75部	(B-2) 25部	ワックス4 4部
製造例8	8	(A-1) 75部	(B-2) 25部	ワックス5 4部
製造例9	9	(A-1) 75部	(B-2) 25部	ワックス6 4部
製造例10	10	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス7 4部
製造例11	11	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス8 4部
製造例12	12	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス9 4部
製造例13	13	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス10 3部
製造例14	14	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス11 4部
製造例15	15	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス12 4部
製造例16	16	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス13 4部
製造例17	17	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックス14 4部
製造例18	18	(A-2) 70部	(B-3) 30部	ワックス2 4部
製造例19	19	(A-1) 70部	(B-2) 30部	ワックスなし

**実施例1**

バインダー樹脂1

104部

磁性酸化鉄

80部

ニグロシン

2部

上記材料を、ヘンシェルミキサーで前混合した後、2軸混練押出機で、150℃設定で熔融混練し冷却固化後、粉碎分級をし、重量平均径約8μm分級品を得た。この分級品100部に、疎水性コロイダルシリカ0.6部をヘンシェルミキサーで混合しトナーとした。このトナーの定着性、耐オフセット性、現像性を評価した結果及び残留溶剤、モノマーの量を表3、4に記す。またこのトナーの分級時に得られた分級微粉を再利用した再利用トナーの現像性も評価しその結果も表4に記す。

**【0090】実施例2**

バインダー樹脂を製造する際に、取り出した樹脂A-1をキシレンに溶解してから、樹脂B-1とワックスを加え攪拌混合した樹脂をバインダー樹脂とするほかは、実施例1と同様にトナーを調製し、同様な評価をした。

**【0091】実施例3**

バインダー樹脂を製造する際に、取り出した樹脂A-1をキシレンに溶解してから、ワックスを溶解した後、樹脂B-1を加え攪拌混合した樹脂をバインダー樹脂とするほかは、実施例1と同様にトナーを調製し、同様な評価をした。

**【0092】実施例4**

バインダー樹脂を製造する際に、ワックスをキシレンに溶解してから、樹脂A-1、樹脂B-1を加え攪拌混合した樹脂をバインダー樹脂とするほかは、実施例1と同様にトナーを調製し、同様な評価をした。

**【0093】実施例5**

バインダー樹脂を製造する際に、ワックス、樹脂A-1、樹脂B-1を同時にキシレンに加え攪拌混合した樹脂をバインダー樹脂とするほかは、実施例1と同様にトナーを調製し、同様な評価をした。

**【0094】実施例6**

バインダー樹脂を製造する際に、樹脂A-1を溶液重合溶液に、樹脂B-1を加え攪拌混合した後ワックスを溶解させた樹脂をバインダー樹脂とするほかは、実施例1

50

(11)

特開平06-075422

と同様にトナーを調製し、同様な評価をした。

【0095】比較例1

バインダー樹脂を製造する際に、樹脂B-1をキシレンに溶解したものを、ワックスを溶解した樹脂A-1の溶液重合溶液に加え攪拌混合した樹脂をバインダー樹脂とするほかは、実施例1と同様にトナーを調製し、同様な評価をした。

【0096】(定着性試験)市販の電子写真複写機FC-2(キヤノン社製、図1に示す定着方式)を温調温度が170℃になるように設定してファーストコピーによる定着試験を行った。定着性は、定着画像を50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけてシルボン紙(Lenz Cleaning Paper "dasper" Ozu Paper Co. Ltd)で擦り、擦り前後の濃度低下率により評価した。

【0097】(オフセット試験)市販の電子写真複写機FC-2(キヤノン社製、図1に示す定着方式)を温調温度が220℃になるように設定して温調になった時点でオフセット試験を行った。オフセットは、画像の汚れ方により、次の様に判定した。

【0098】◎:優 まったく汚れはない

○:良 わずかに汚れがある

△:可 汚れは認められるが目立たず実用上問題がない

×:不可 汚れている

(耐ブロッキング試験)約20gのトナーを100ccのポリコップに入れ、50℃で3日間放置した後、目視で評価した。

【0099】◎:優 凝集物は見られない。

【0100】○:良 凝集物が見られるが容易に崩れる。 30

【0101】△:可 凝集物が見られるが振れば崩れる。

【0102】×:不可 凝集物を掴むことができ容易に崩れない。

【0103】(現像性試験)市販の電子写真複写機NP-2020(キヤノン社製)により、連続1万枚の複写試験を行い、現像性(画像濃度、かぶり)及び感光ドラムへの融着、トナー担持体へのフィルミング、クリーニング不良などを評価した。

【0104】(残留モノマー/溶剤の定量)G. C. (ガスクロマトグラフィ)にて次の条件で各物質のピーク面積を求めて測定される。

【0105】[G. C. 測定条件]

装置 :GC-15A/キャピラリー付き(島津製作所製)

キャリア: N<sub>2</sub>, 2kg/cm<sup>2</sup> 50ml/min. split 10ml/13s

カラム :ULBON HR-1 50m×0.25mm(信和化工社製)

昇温 :50℃ 5分 ホールド

↓ 10℃/min.

100℃

↓ 20℃/min.

200℃ ホールド

試料 :トナー0.2gをTHF(テトラヒドロフラン)4mlに溶解して得られる溶液から2μl注入

標準物質:トルエン

【0106】

【表3】

定着評価

	定着性	オフセット	ブロッキング	残留モノマ	残留溶剤
実施例1	4%	◎	○	26	360
実施例2	4%	◎	○	34	310
実施例3	5%	◎	○	28	380
実施例4	5%	◎	○	31	390
実施例5	4%	◎	○	32	400
実施例6	7%	○	○	27	480
比較例1	9%	△	○	46	540

【0107】

【表4】

(12)

特開平06-075422

## 現 像 性

	トナー			再利用トナー		
	画像濃度	かぶり	耐久性	画像濃度	かぶり	耐久性
実施例1	1.35	◎	問題なし	1.35	◎	問題なし
実施例2	1.36	◎	問題なし	1.35	◎	問題なし
実施例3	1.35	◎	問題なし	1.34	◎	問題なし
実施例4	1.34	◎	問題なし	1.36	◎	問題なし
実施例5	1.36	◎	問題なし	1.35	◎	問題なし
実施例6	1.36	◎	問題なし	1.35	○	問題なし
比較例1	1.34	○	問題なし	1.32	○	問題なし

## 実施例7

バインダー樹脂2

104部

磁性酸化鉄

80部

ニグロシン

2部

上記材料を、ヘンシェルミキサーで前混合した後、2軸混練押出機で、150℃設定で熔融混練し冷却固化後、粉砕分級をし、重量平均径約8μm分級品を得た。この分級品100部に、疎水性コロイダルシリカ0.6部をヘンシェルミキサーで混合しトナーとした。このトナーの定着性、耐オフセット性、現像性を評価した結果及び残留溶剤、モノマーの量を表5、6に記す。またこのトナーの分級時に得られた分級微粉を再利用した再利用トナーの現像性も評価しその結果も表6に記す。

【0108】実施例8～13、比較例2～3  
バインダー樹脂を製造する際に、樹脂A-2と樹脂B-1の配合比を45:55とするほかは、実施例7と同様にして評価を行った（比較例2）。

【0109】更に、バインダー樹脂を製造する際に、樹

脂A-2と樹脂B-1の配合比を表5に示す場合についても実施例7と同様にして評価を行った（実施例8～13、比較例3）。

## 【0110】比較例4

バインダー樹脂18

104部

磁性酸化鉄

80部

ニグロシン

2部

上記材料を、ヘンシェルミキサーで前混合した後、2軸混練押出機で、150℃設定で熔融混練し冷却固化後、粉砕分級をし、重量平均径約8μm分級品を得た。この分級品100部に、疎水性コロイダルシリカ0.6部をヘンシェルミキサーで混合しトナーとした。このトナーの定着性、耐オフセット性、現像性を評価した結果及び残留溶剤、モノマーの量を表5、6に記す。またこのトナーの分級時に得られた分級微粉を再利用した再利用トナーの現像性も評価しその結果も表6に記す。

## 【0111】

[表5]

(13)

特開平06-075422

## 定着評価

	配合比	定着性	オフセット	ブロッキング	残留モノマ	残留溶剤
比較例2	45/55	28%	◎	○	76	720
実施例8	50/50	18%	◎	○	64	610
実施例9	55/45	14%	◎	○	52	530
実施例10	60/40	8%	◎	○	41	490
実施例7	70/30	4%	◎	○	36	430
実施例11	80/20	3%	○	○	35	420
実施例12	85/15	2%	○	○	32	410
実施例13	90/10	2%	△	△	31	380
比較例3	95/5	2%	×	×	24	370
比較例4	70/30	5%	×	○	31	480

【0112】

20 【表6】

## 現像性

	トナー			再利用トナー		
	画像濃度	かぶり	耐久性	画像濃度	かぶり	耐久性
比較例2	1.31	○	問題なし	1.30	○	フィルミング発生
実施例8	1.33	◎	問題なし	1.33	○	問題なし
実施例9	1.35	◎	問題なし	1.34	◎	問題なし
実施例10	1.37	◎	問題なし	1.36	◎	問題なし
実施例7	1.40	◎	問題なし	1.38	◎	問題なし
実施例11	1.39	◎	問題なし	1.37	◎	問題なし
実施例12	1.34	◎	問題なし	1.32	○	問題なし
実施例13	1.30	○	問題なし	1.28	△	問題なし
比較例3	1.27	△	ドラム融着発生	1.25	×	クリーニング不良、融着
比較例4	1.34	◎	問題なし	1.35	○	問題なし

## 実施例14～25

バインダー樹脂3～14（番号同順） 104部

磁性酸化鉄 80部

ニグロシン 2部

上記材料を、ヘンシェルミキサーで前混合した後、2軸混練押出機で、150℃設定で熔融混練し冷却固化後、粉砕分級をし、重量平均径約8μm分級品を得た。この分級品100部に、疎水性コロイダルシリカ0.6部をヘンシェルミキサーで混合しトナーとした。このトナーの定着性、耐オフセット性、現像性を評価した結果及び

残留溶剤、モノマーの量を表7、8に記す。またこのトナーの分級時に得られた分級微粉を再利用した再利用トナーの現像性も評価しその結果も表8に記す。

## 【0113】比較例5～7

バインダー樹脂15～17（番号同順） 104部

磁性酸化鉄 80部

ニグロシン 2部

上記材料を、ヘンシェルミキサーで前混合した後、2軸混練押出機で、150℃設定で熔融混練し冷却固化後、粉砕分級をし、重量平均径約8μm分級品を得た。この

(14)

特開平06-075422

分級品100部に、疎水性コロイダルシリカ0.6部をヘンシェルミキサーで混合しトナーとした。このトナーの定着性、耐オフセット性、現像性を評価した結果及び残留溶剤、モノマーの量を表7、8に記す。またこのトナーの分級時に得られた分級微粉を再利用した再利用トナーの現像性も評価しその結果も表8に記す。

## 【0114】比較例8

バインダー樹脂19 100部  
 磁性酸化鉄 80部  
 ニグロシン 2部  
 ワックス8 4部  
 上記材料を、ヘンシェルミキサーで前混合した後、2軸混練押出機で、150℃設定で溶融混練し冷却固化後、

粉砕分級をし、重量平均径約8 $\mu$ m分級品を得た。この分級品100部に、疎水性コロイダルシリカ0.6部をヘンシェルミキサーで混合しトナーとした。このトナーの定着性、耐オフセット性、現像性を評価した結果及び残留溶剤、モノマーの量を表7、8に記す。またこのトナーの分級時に得られた分級微粉を再利用した再利用トナーの現像性も評価しその結果も表8に記す。

## 【0115】比較例9

更に混練条件を110℃設定で溶融混練する以外は比較例8と同様にしてトナーを得、評価した。その結果を表7、8に記す。

## 【0116】

## 【表7】

## 定着評価

	定着性	オフセット	ブロッキング	残留モノマ	残留溶剤
実施例14	2%	◎	◎	37	440
実施例15	3%	◎	◎	34	360
実施例16	4%	◎	◎	46	310
実施例17	3%	◎	◎	57	480
実施例18	2%	○	○	33	410
実施例19	4%	◎	◎	29	420
実施例20	4%	◎	◎	35	390
実施例21	8%	◎	◎	51	520
実施例22	9%	○	○	49	530
実施例23	16%	◎	◎	66	640
実施例24	8%	○	△	52	510
実施例25	9%	○	○	45	450
比較例5	14%	○	△	68	690
比較例6	23%	○	◎	76	760
比較例7	26%	○	◎	89	860
比較例8	9%	○	○	110	950
比較例9	7%	△	○	125	1250

## 【0117】

## 【表8】

(15)

特開平06-075422

## 現 象 性

	トナー			再利用トナー		
	画 像 濃 度	かぶり	耐久性	画 像 濃 度	かぶり	耐久性
実施例 14	1.42	◎	問題なし	1.41	◎	問題なし
実施例 15	1.45	◎	問題なし	1.43	◎	問題なし
実施例 16	1.39	◎	問題なし	1.38	○	問題なし
実施例 17	1.40	◎	問題なし	1.40	◎	問題なし
実施例 18	1.38	◎	問題なし	1.37	◎	問題なし
実施例 19	1.45	◎	問題なし	1.42	◎	問題なし
実施例 20	1.44	◎	問題なし	1.41	◎	問題なし
実施例 21	1.37	◎	問題なし	1.37	◎	問題なし
実施例 22	1.33	◎	問題なし	1.32	○	問題なし
実施例 23	1.38	◎	問題なし	1.37	◎	問題なし
実施例 24	1.29	○	問題なし	1.26	△	問題なし
実施例 25	1.32	◎	問題なし	1.29	○	問題なし
比較例 5	1.28	◎	問題なし	1.27	○	問題なし
比較例 6	1.38	◎	問題なし	1.37	◎	問題なし
比較例 7	1.37	◎	問題なし	1.36	◎	問題なし
比較例 8	1.38	△	フィルミング発生	1.36	△	クリーニング不良、フィルミング
比較例 9	1.37	○	問題なし	1.36	△	フィルミング発生

【0118】

【発明の効果】本発明では、結着樹脂中に分散しにくいワックスであっても、ワックス分散を良好にすることができる。したがって、低融点、低粘度、高密度、低針入度、高結晶化度のワックスでも、分散性が極めてよく、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、現象性の良好なトナーを得ることができる。また、低シェア混練

であっても、ワックスの分散性が良いので、高分子鎖の切断を抑えることができ、バインダー樹脂の性能を十分に引き出すことができるので、定着性、耐オフセット性を更に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

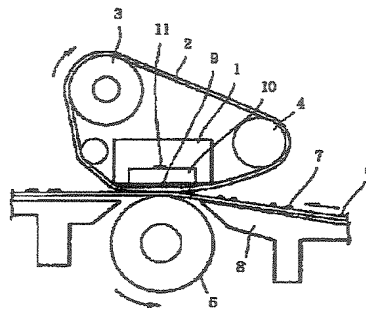
【図1】本発明に利用できる定着器の例の概略図である。



(16)

特開平06-075422

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 川上 宏明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ 20  
ノン株式会社内

(72) 発明者 藤原 雅次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内